

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—111841

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 K 5/01識別記号  
CAA庁内整理番号  
7342—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ C<sub>14</sub>～C<sub>46</sub>オレフィン系離型剤を含有する樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—213443

⑯ 出 願 昭57(1982)12月7日

優先権主張 ⑰ 1981年12月7日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 327946⑳ 発 明 者 ガーランド・ギヤレット・リー  
アメリカ合衆国インディアナ州エムティ・バーノン・ビスタ・  
ドライブ317番㉑ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
アメリカ合衆国12305ニューヨーク州スケネクタディ・リバー  
ロード1番

㉒ 代 理 人 弁理士 生沼徳二 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

C<sub>14</sub>～C<sub>46</sub>オレフィン系離型剤を含有する樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 熱可塑性樹脂と離型に有効な量の炭素数約14～約46のオレフィンとを含有する組成物。
- (2) 前記熱可塑性樹脂が芳香族ポリカーボネートである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
- (3) 前記オレフィンの炭素数は約16～約30である特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (4) 前記オレフィンがアルファオレフィンである特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (5) 前記オレフィンが正オレフィンである特許請求の範囲第4項に記載の組成物。
- (6) 前記オレフィンが分岐オレフィンである特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (7) 前記オレフィンは約10パーセントの分岐

を有する特許請求の範囲第6項に記載の組成物。

- (8) 前記オレフィンの炭素数が14、16、18又は20である特許請求の範囲第5項に記載の組成物。
- (9) 前記オレフィンの含有量は芳香族ポリカーボネートの約0.01～約3重量パーセントである特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (10) 前記オレフィンの含有量は約0.1～約0.4重量パーセントである特許請求の範囲第9項に記載の組成物。
- (11) 有効量の紫外線安定剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (12) 有効量の耐炎剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (13) 有効量の加水分解安定剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (14) 有効量の滴下防止剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。
- (15) 有効量の熱安定剤を含む特許請求の範囲第

2項に記載の組成物。

06 有効量の充填剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

07 有効量の活性充填剤を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

08 有効量の顔料を含む特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

09 有効量の耐衝撃性付与剤を含有する特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

### 3 発明の詳細な説明

従来、金型を用いて種々の熱可塑性樹脂から成形品が得られている。熱可塑性樹脂から各種の成形品、特に比較的複雑な製品を効果的に得る方法の一つは射出成形である。射出成形により経済的に製品を得るには、金型内滞留サイクル時間を最少にすることが必要である。サイクル時間を短縮すれば樹脂加熱時間が短くなり、その結果樹脂自体の熱損傷が減少し及び／又は樹脂と樹脂内に存在する各種添加剤との反応が熱により促進されることも少くなる。樹脂を金型から離型させるため

に各種離型剤を用いて低い突出し圧で樹脂の離型を行っている。斯る離型剤は通常の条件及び熱処理条件下において樹脂の一般的な特性に関して測定した時に、樹脂と化学的に相溶性であることが必要である。

離型剤が有効である熱可塑性樹脂の内、化学反応に最も敏感なものはポリカーボネート類である。カーボネート結合は開裂しやすく、例えば一般的原因により加水分解し易い。更に、押出及び射出成形は高温で行なわれるので、樹脂組成物は熱安定性であることが重要である。従つて、離型剤自体も通常の処理条件下では熱的に安定でありかつ樹脂と反応しないことが要求される。本発明者はある種の熱可塑性樹脂、特にポリカーボネートに対する新規な離型剤を見出した。

本発明は、熱可塑性樹脂と射出成形の離型に有効な量の炭素数約14〜約46のオレフィンとを含有する組成物を提供するものである。

本発明の範囲に含まれる種々の熱可塑性樹脂の具体例としては芳香族カーボネートポリマー類、

ポリエステル類、ポリアリーレート類、コポリエステルカーボネート類、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリアミド類、ポリスルフィド類、ポリアクリレート類、ポリウレタン類、ポリオレフィン類、ポリビニルハライド類、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、ブタジエンスチレン樹脂類、メタアクリレート-ブタジエンスチレン樹脂等、及び上記樹脂類の混合物又は上記樹脂と更に他の熱可塑性樹脂との混合物である。好ましい熱可塑性樹脂は芳香族ポリカーボネートである。

芳香族ポリカーボネートは二価フェノールを炭酸塩前駆体と界面重合法で反応させる従来法により製造する。本発明において使用できる代表的な二価フェノールの例としては2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、即ちビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-(3,5,3',5'-テトラクロル-4,4'-ジヒドロキシジ

フェニル)プロパン、2,2-(3,5,3',5'-テトラブロム-4,4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、(3,3'-ジクロル-4,4'-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス4-ヒドロキシフェニルスルホン及びビス4-ヒドロキシフェニルスルフィドが挙げられる。ビスフェノールA型の他の二価フェノール類も又使用可能であり、これらのものは米国特許第2998835号、同第3028365号及び同第3334154号に開示されている。これらの内好ましいものはビスフェノールAである。

勿論、本発明の芳香族カーボネート重合体として使用するのに単独重合体よりカーボネート共重合体が望ましい場合には、二種類以上の二価フェノール類もしくは二価フェノールとグリコール、末端水酸基あるいは末端酸基含有ポリエステル又は二塩基酸との共重合体を使用することも可能である。更に、本発明においては芳香族カーボネート重合体として上記物質の混合物を使用することも可能である。

炭酸エステル前駆体としてはハロゲン化カルボニル、炭酸エステル又はハロ酸炭酸エステルが使用できる。本発明で使用するハロゲン化カルボニルとしては臭化カルボニル、塩化カルボニル及びこれらの混合物が挙げられる。本発明で使用可能な炭酸エステルの代表的な例は炭酸ジフェニル、炭酸ジ(クロルフェニル)、炭酸ジ(ブロムフェニル)、炭酸ジ(トリクロルフェニル)、炭酸ジ(トリブロムフェニル)等の炭酸ジ(ハロフェニル)類、炭酸ジ(トリル)等の炭酸ジ(アルキルフェニル)、炭酸ジ(ナフテル)、炭酸ジ(クロルナフテル)、炭酸フェニルトリル、炭酸クロルフェニルクロルナフテル、又はこれらの混合物である。本発明で使用するのに適当なハロ酸炭酸エステルは二価フェノール類のビス-ハロ酸炭酸エステル類(ヒドロキノン<sup>1</sup>のビスクロル酸炭酸エステル)、又はグリコール類のビス-ハロ酸炭酸エステル類(エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール類等のビス-ハロ酸炭酸エステル類)である。その他種々の炭酸エステル前

等の第三級アミン類、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化セチルトリエチルアンモニウム、沃化テトラ-*n*-ヘプチルアンモニウム、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アンモニウム化合物、及び臭化 $n$ -ブチルトリフェニルホスホニウム及び臭化メチルトリフェニルホスホニウム等の第四級ホスホニウム化合物が含まれる。

更に、本発明のポリカーボネート重合体としては多官能性芳香族化合物を前記二価フェノール及び炭酸エステル前駆体と反応させて得られるランダムに分岐した熱可塑性ポリカーボネート重合体である分岐重合体も含まれる。

上記多官能性芳香族化合物は少くとも3個の官能基を含み、官能基としてはカルボキシル、カルボン酸無水物、ハロホルミル又はこれらの混合物が挙げられる。

本発明で使用する多官能芳香族化合物の例と

駆体が公知であるが、ホスゲンとしても知られる塩化カルボニルが好ましい。

本発明のポリカーボネート重合体は、分子量調節剤、酸受容体及び触媒の使用によつて調整される。使用できる分子量調節剤にはノ価フェノール類、例えば、フェノール、クロモン-ノ、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-ブロモフェノール、第一及び第二アミン類が含まれる。分子量調節剤としてフェノールを使用するのが好ましい。

適当な酸受容体は有機又は無機いずれの酸受容体でもよい。適当な有機酸受容体は第三級アミンであり、ピリジン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、トリブチルアミン等が含まれる。無機酸受容体としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、硫酸塩が挙げられる。

本発明で使用する触媒はビスフェノールAとホスゲンとの重合反応を促進する触媒であればよい。適当な触媒としては例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン

としては無水トリメリト酸、トリメリト酸、三塩化トリメリタル、無水4-クロルホルミルフタル酸、ピロメリト酸、無水ピロメリト酸、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。好ましい多官能性芳香族化合物は無水トリメリト酸、トリメリト酸又はこれらのハロホルミル誘導体である。

更に、本発明においては直鎖状重合体と分岐重合体の混合物も使用される。

芳香族ポリカーボネート類以外の種々の熱可塑性樹脂の製造方法は周知であり、従つてここでは特にその製造方法を詳述しない。

本発明において有用なオレフィン類は炭素数約14~約46のオレフィン類である。これらのオレフィン類は分子中どの位置に不飽和結合があつてもよいが末端アルファ位に不飽和結合があるのが好ましい。

正オレフィン類が好ましいが、分子中に多少分岐があつてもよい。一般に、分岐炭素数は全炭素数

の約10%とし、例えばC<sub>40</sub>の分岐オレフィンの場合、分子の直鎖部に対して分岐しているのは4個の炭素原子だけである。分岐している炭素原子は一分岐箇所に乗まっている必要はなく、それぞれ別個のメチル分岐基を形成していてもよい。不飽和結合は分子の分岐部にあつてもよいが、直鎖部にあることが好ましい。

アルファオレフィン類の例としてはブタデセン-1、オクタデセン-1、ヘキサトリコンテン-1 (C<sub>33</sub>)、テトラコンテン-1 (C<sub>40</sub>)及びテトラテトラコンテン-1 (C<sub>44</sub>)、5-n-プロピルトリコンテン-1 (C<sub>33</sub>)、2,6-ジメチルエイコセン-1 (C<sub>20</sub>)、並びに4-メチル、12-エチルテトラコンテン-1 (C<sub>42</sub>)が挙げられる。内部不飽和オレフィン類としてはブタデセン-3、オクタコセン-7、ヘキサトリコンテン-12、4-エチレンイルエイコサン (C<sub>22</sub>)及び2,10-ジメチルテトラコンテン-6が挙げられる。

これらのオレフィン類は、ガルフ、シェル及びエテルの各社から市販されている。

及び不動化処理して使用することができる。耐衝撃性付与剤も又樹脂組成物に添加することができる。この様な改質剤の例としてはポリオレフィン類及びアクリレート共重合体類があり、特に米国特許第4096202号明細書に記載されているローム及びハースアクリロイドKM330 (Rohm及びHaas Acryloid KM330)等のコアシェル (core shell) 重合体が挙げられる。

以下、本発明の実施例を記載する。これらの実施例は本発明を説明するものであつて、発明の概念を限定するものではない。添加物のパーセントはすべて熱可塑性樹脂に対する重量パーセントである。

#### 実施例1

以下の実施例において、芳香族ポリカーボネートはLexan<sup>®</sup>140であり、ビスフェノールAとホスゲンとの反応で得られる重合体である。離型剤は特記しない限りポリカーボネートに0.3重量パーセント乾式配合した。組成物中には更に0.03重量パーセントのホスファイト安定剤を配合した。

熱可塑性組成物中に使用されるオレフィンの量は離型に有効な量である。熱可塑性組成物のみの対照製品を突出するのに要する圧力と比較して射出成形金型から製品を突出し無傷の製品を得るのに必要な圧力量を減少させるに充分なオレフィンの量はすべて離型に有効な量である。一般に、オレフィンの有効量は熱可塑性樹脂量の約0.01~約30、好ましくは約0.1~約0.4重量パーセントである。オレフィン以外の添加剤が添加される通常の方法で樹脂に添加でき、この際例えば乾式又は液状段階で添加して共押出しするかあるいは溶媒中で添加して樹脂と共に溶融押出しする。

熱可塑性樹脂に通常使用される添加物は本発明で使用することができる。例えば芳香族ポリカーボネートに関しては、この樹脂に熱安定性を付与するホスファイト等の添加物を使用することができる。耐炎剤、滴下防止剤、延性向上剤、酸化防止剤、耐溶媒性向上剤、紫外線安定剤、各種不活性充填剤並びにエポキシド類等の加水分解安定剤も使用可能である。活性充填剤及び顔料は不動化剤

#### 実施例2

4オンスの1回射出容量を有する射出成形機を使用して各種離型剤の試験をした。使用した金型は壁高1/4を有するア×アの箱であつた。この金型には四隅に突出しピンがあり、2個のピンには部品突出し圧を測定するための歪計変換器が取り付けられた。離型剤を使用しない場合部品がコアに固着し易くなるように金型にはほとんど抜きしろを設けなかつた。コア上での収縮率を変えるために、固定及び移動の各金型半部の温度は変更可能であつた。

試験した各種潜在性離型剤の突出しピン圧力値を算術平均±2 (標準偏差値) で表わし、単位はポンド/平方インチである。

離型剤	突出しピン圧 PSI $\bar{x} \pm 2s$	
	#1	#2
PETS <sup>®</sup>	5725 ± 184	5820 ± 206

離型剤	突出しビン圧 PSI $\bar{X} \pm 2\sigma$	
	#1	#2
ブタデセン-1	5440±253	1815±182
ヘキサデセン-1	5400±121	1665±125
オクタデセン-1	4995±264	1520±139
エイコセン-1	4790±766	

01 ペンタエリスリトールテトラステアレート、市販離型剤でここでは対照として使用。

上記表の値は有意義である。市販離型剤エステルである PETS を有するポリカーボネートは、金型から離型するのに非常な高圧が必要である。しかしながら、試験したオレフィンはすべて実質上突出しビン圧を減少させた。従つて、これらは有効な離型剤である。

#### 実施例3

実施例1と同様にして、内部不飽和結合又は分岐基を有する本発明のオレフィンを用いて試料を作製した。実施例2と同様の試験条件で同様の結果を得た。

ズの着色チップとした時本発明の組成物の光透過率及びくもり度は PETS 組成物と同程度又はそれ以上であつた。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
代理人 (7630) 生 沼 徳 二

#### 実施例4

オレフィン含有樹脂ペレットの粘性を PETS 含有樹脂ペレットと比較した。ペレットには更にホスファイト安定剤及びエポキシド安定剤が含まれていた。ペレットを 500 下で押出した。粘度測定は 572 下、ASTMD1238 の条件下で行なつた。

結果は下記の通りである。

実施例	溶融流動 8/10 分 滞留時間	
	6 分	15 分
エイコセン-1	9.82	10.10
ブタデセン-1 及び ヘキサデセン	9.97	9.94
PETS	9.82	10.20

上記結果から、PETS 組成物に比較しても上記条件下で本発明の組成物は実質上全く熱による劣化が起つていないことが分る。数値はすべて実験誤差の範囲内である。これらのペレットを標準サイ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**